

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 29 June 2001 (29.06.01)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> MJF-3516PCT
<b>International application No.</b> PCT/JP00/06507	<b>Priority date (day/month/year)</b> 22 September 1999 (22.09.99)
<b>International filing date (day/month/year)</b> 22 September 2000 (22.09.00)	
<b>Applicant</b> SHIRONO, Hirokuni et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 20 April 2001 (20.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Antonia Muller  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CHIBA, Hiroshi  
CHIBA INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
Nihonbashi-Kyoei Bldg. 7th Floor  
15-17, Nihonbashi-Kobunacho  
Chuo-ku  
Tokyo 103-0024  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 October 2001 (22.10.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference MJF-3516PCT	
International application No. PCT/JP00/06507	International filing date (day/month/year) 22 September 2000 (22.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:									
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative								
Name and Address CHIBA, Hiroshi Ohie Patent Office Horiguchi No.2 Building 7F 2-6, Nihonbashi Ningyocho 2-chome Chuo-ku Tokyo 103-0013 Japan	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No.		Facsimile No.		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No.									
Facsimile No.									
Teleprinter No.									
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:									
<input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence									
Name and Address CHIBA, Hiroshi CHIBA INTERNATIONAL PATENT OFFICE Nihonbashi-Kyoei Bldg. 7th Floor 15-17, Nihonbashi-Kobunacho Chuo-ku Tokyo 103-0024 Japan	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality</td> <td>State of Residence</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No. 03-5614-8061</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No. 03-5614-8062</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality	State of Residence	Telephone No. 03-5614-8061		Facsimile No. 03-5614-8062		Teleprinter No.	
State of Nationality	State of Residence								
Telephone No. 03-5614-8061									
Facsimile No. 03-5614-8062									
Teleprinter No.									
3. Further observations, if necessary:									
4. A copy of this notification has been sent to:									
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned								
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Shinji IGARASHI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CHIBA, Hiroshi  
CHIBA INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
Nihonbashi-Kyoei Bldg. 7th Floor  
15-17, Nihonbashi-Kobunacho  
Chuo-ku  
Tokyo 103-0024  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 October 2001 (22.10.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference MJF-3516PCT	
International application No. PCT/JP00/06507	International filing date (day/month/year) 22 September 2000 (22.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address OHIE, Kunihi Ohie Patent Office Horiguchi No.2 Building 7F 2-6, Nihonbashi-Ningyocho 2-chome Chuo-ku Tokyo 103-0013 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality	<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The person in Box 1 has been deleted from the record as an agent.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Shinji IGARASHI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21529 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/18, (SHIRONO, Hirokuni) [JP/JP]. 室田正道 (MUROTA, Masamichi) [JP/JP]. 天野裕貴 (AMANO, Yuki) [JP/JP]; D21H 19/40, B01J 20/10, B41M 5/00; 〒510-0841 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06507
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 22 日 (22.09.2000) (74) 代理人: 弁理士 大家邦久, 外(OHIE, Kunihisa et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, JP, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (30) 優先権データ: 特願平11/268565 1999 年 9 月 22 日 (22.09.1999) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本アエロジル株式会社 (NIPPON AEROSIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0913 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 Tokyo (JP).  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 城野博州

(54) Title: SURFACE MODIFIED FINE SILICA POWDER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 表面改質シリカ微粉末とその用途

(57) Abstract: A surface modified fine silica powder which has been treated, preferably, with a treating agent containing an amino group, characterized in that the powder exhibits an adsorption amount for an anion source compound of 150 % or more of that of an original powder which has not been treated; and a printing material using the silica powder. The surface modified fine silica powder can provide an excellent printed matter being free from blotting with ink or a cracking of coating film.

(57) 要約:

WO 01/21529 A1

本発明は、好ましくはアミノ基を含む処理剤により表面処理した表面改質シリカ微粉末であって、アニオン源化合物の吸着量が表面処理しない原粉末の吸着量の150%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉末およびこれを用いた印刷材料に関する。本発明の表面改質シリカ微粉末によればインクの滲や塗膜割れのない優れた印刷効果が得られる。





## 明 細 書

## 表面改質シリカ微粉末とその用途

## 5. [技術分野]

本発明は、優れた印刷効果が得られるインク受容層の材料として好適な表面改質シリカ微粉末およびその形成液ないし印刷材料に関する。より詳しくは、アニオン源化合物の吸着量を指標とし、この吸着量を一定水準以上に高めることによって優れた印刷効果を得ることができるようにした表面改質シリカ微粉末、およびそのインク受容層への応用に関する。特に本発明の表面改質シリカ微粉末はインクジェット印刷における種々の印刷材料として好適である。

## [背景技術]

15 電子機器等のプリンターに用いる記録紙には印刷効果(インクの明瞭性および定着性など)を高めるためにインク受容層が表面にコーティングされており、このインク受容層の材料としてインクが滲まず、定着性の良い材料が用いられており、シリカ微粉末もその材料の一つに用いられている。ところが、最近普及しているインクジェットによるプリンターを用いた場合、印刷の際に、記録紙の表面にインクの滲等を生じる場合があり、その改善が求められている。

従来、シリカ微粉末について種々の表面改質処理方法が知られているが、表面改質に関する特定の指標を基にしてその印刷効果を改善することは知られていない。このため一部の表面改質シリカ微粉末ではこれをインク受容層材料に用いた場合に印刷効果を十分に改善できない。特にインクジェット印刷に用いる印刷材料において十分な効果が得られない場合がある。

また、従来のシリカ微粉末は増粘剤として用いられているが、コーティング材や印刷インキなどに添加した場合に、添加量が多いとスラリーの粘性が急激に高くなり、粘性の調整が難しいと云う問題がある。

5     〔発明の目的〕

本発明は、このような従来の問題を解決したものであり、シリカ微粉末について、アニオン源化合物の吸着量を指標とし、この吸着量が一定水準以上になるように表面処理することにより、インクジェット等の印刷に用いるインク受容層材料や印刷材料などとして好適な表面改質シリカ微粉末を提供するものであり、またこの表面改質シリカ微粉末を用いたインク受容層材料ないし印刷材料を提供するものである。さらに、本発明はこのような表面改質シリカ微粉末の具体例として、アミノ基を含有する特定のシラン化合物によって表面処理したシリカ微粉末を提供する。また、本発明の表面改質シリカ微粉末はこのような特性と共にスラリーにした場合に従来のシリカ微粉末より大幅に粘性が低く、流動性に優れたシリカスラリーを得ることができるシリカ微粉末を提供するものである。

〔発明の開示〕

本発明の表面改質シリカ微粉末は、アニオン源化合物の吸着量が表面処理しない原粉末の吸着量に対して150%以上になるように表面処理したものである。このような表面処理を施すことによって、インク受容層材料として用いたときにインクの滲みのない優れた印刷効果が得られる。表面処理剤としてはアミノ基を含む処理剤が好適に用いられる。アニオン源化合物としてはスルホン酸塩またはカルボン酸塩を用いることができる。これらは表面処理によってシリカ微粉末表面に導入されたアミノ基と容易に結合するので表面処理の程度を示す指標として好適である。本発明の表面改質シリカ微粉末

は、好ましくはBET法による比表面積（以下、単に比表面積と云う）が50～400 $\text{m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカを原粉末として用いたものである。この比表面積のフュームドシリカを用いることによりアニオン源化合物に対して高い吸着量を有する表面改質シリカ微粉末を得ることができる。

- 5 本発明の表面改質シリカ微粉末は、活性基を有するアミノ基含有処理剤、例えば、アミノ基と共に加水分解性基もしくはシラノール基を有し、好ましくは、 $\text{R}_1\text{n} \cdot \text{R}_2\text{SiY}_{(3-\text{n})}$ の一般式[1]で示されるオルガノシランによって表面処理したものである。このようなアミノ基含有処理剤を用いることにより、シリカ微粉末と表面処理剤との加水分解縮合反応が進行し、表面にア
- 10 ミノ基を有する表面改質シリカ微粉末を好適に得ることができる。このアミノ基はシリカ表面のケイ素原子と化学的に結合しているために遊離し難く、経時変化などを起こし難い。なお、アミノ基含有表面処理剤を2種類以上用いることによって異なった反応性を有するアミノ基を表面に導入することができる。反応性の異なるアミノ基を導入することにより、1種類のアミノ基
- 15 含有表面処理剤で処理した場合よりもアニオン源化合物に対する反応性が広がり、より多くの種類のアニオン源化合物に対応することができる。

また、本発明の表面改質シリカ微粉末は、アミノ基含有シラン化合物によって表面処理され、シリカ表面に一定水準量以上のアミノ基が導入されているので、スラリー濃度が高くても粘性の低いシリカスラリーを得ることができる。

20

すなわち、本発明は以下の構成からなる表面改質シリカ微粉末およびその用途に関するものである。

- (1) 表面処理したシリカ微粉末のアニオン源化合物の吸着量が、表面処理前の吸着量の150%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉末。
- 25 (2) アニオン源化合物であるスルホン酸塩、またはカルボン酸塩の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上である上記(1)の表面改質シリカ微粉

末。

(3) アニオン源化合物であるベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量がシリカ微粉末に対する添加量の15%以上である上記(1)の表面改質シリカ微粉末。

5 (4) アミノ基含有処理剤によって表面処理されたシリカ微粉末であって、表面処理後の窒素含有量が0.3~1.0%、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15~60%である上記(1)の表面改質シリカ微粉末。

(5) ケイ素原子に結合した加水分解性基ないしシラノール基と、1個以上のアミノ基とを有する有機ケイ素化合物からなるアミノ基含有処理剤によ  
10 て表面処理することにより、アニオン源化合物の吸着量を表面処理前の150%以上に高めた上記(1)~(4)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。

(6) アミノ基含有処理剤が、 $(R1)_n \cdot (R2)SiY_{(3-n)}$  (式中、R1は一価炭化水素基、R2はアミノ基を1個以上有する炭化水素基、Yは加水分解性基もしくは水酸基、nは0,1または2)の一般式[1]で示されるオルガ  
15 ノシランによって表面処理された上記(5)の表面改質シリカ微粉末。

(7) シリカ微粉末100gに対し、式[1]で示される1種または2種以上のオルガノシランを10mmol以上用い、乾式下で表面改質した上記(6)の表面改質シリカ微粉末。

(8) シリカ微粉末がBET法による比表面積50~400m<sup>2</sup>/gのフェ  
20 ムドシリカである上記(1)~(7)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。

(9) 親水性であって印刷材のインク受容層材料として用いられる上記(1)~(8)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。

(10) アニオン源化合物の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上、BET比表面積200~400m<sup>2</sup>/g、窒素含有量0.3~1.0%の上記(1)  
25 のシリカ微粉末からなるシリカスラリーであって、pH3~6および15~30%のシリカ濃度下で、1~50mPa·sの粘性を有する低粘性シリカスラ

リー。

(11) 上記(1)～(10)の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末5～30%を含有したことを特徴とするインク受容層形成材料。

(12) 上記(11)のインク受容層形成材料からなる液を塗布したことを特徴とするインクジェット用印刷材。

[本発明を実施するための最良の態様]

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。なお、%は特に示さない限りwt%である。

- 10 本発明の表面改質シリカ微粉末は、表面処理したシリカ微粉末のアニオン源化合物の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上であることを特徴とするものである。アニオン源化合物とはシリカ微粉末表面に導入されたアミノ基などに結合するアニオン性基を有する化合物であり、例えば、スルホン酸塩またはカルボン酸塩などである。具体的には、スルホン酸塩としては、
- 15 p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウムなどのトルエンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩を用いることができる。カルボン酸塩としては、安息香酸ナトリウム、p-メチル安息香酸ナトリウム、
- 20 1-ナフタレンカルボン酸塩ナトリウム、2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムなどの安息香酸塩、ナフタレンカルボン酸塩を用いることができる。

本発明の表面改質シリカ微粉末はこのアニオン源化合物の吸着量を指標として表面改質の程度を示したものであり、表面処理しない原粉末よりもアニオン源化合物に対する吸着量が大きく、具体的には、アニオン源化合物に対する表面処理前の原粉末の吸着量に対して表面処理後の吸着量が150%以上のものである。本発明の表面改質シリカ微粉末はこのような高い吸着能を

有することにより、インク受容層等に配合したときにインクの滲みを効果的に防止することができる。なお、この吸着量が150%未満では表面改質の程度が不十分であり、インクの滲み等を十分に防止することができない。

5      アニオン源化合物の吸着量の一例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が挙げられる。本発明の表面改質シリカ微粉末の一例は、このベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が基準量のシリカ微粉末に対する添加量の15%以上のものである。すなわち、具体例として、表面処理したシリカ微粉末2gにベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(2.5mmol/g)100mlを添加したときに、その15%以上を吸着するシリカ微粉末であり、これは一般には、表面処理前の吸着量に対して表面処理後の吸着量が概ね150%以上である。ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15%未満のものは、これをインク受容層に配合したときに、インクの滲み等を十分に防止することができない。

15      なお、アニオン源化合物の吸着量は、吸着前と吸着後のアニオン源化合物水溶液中に含まれるアニオン源化合物の量を測定することによって求めることができる。具体的には、例えば、アニオン源化合物水溶液に一定量のシリカ微粉末を加えて攪拌し、分散させて一定時間後にシリカ微粉末を取り除き、シリカ微粉末を加える前とシリカ微粉末を取り除いた後の水溶液に含まれるアニオン源化合物の濃度を分光光度計などによって測定し、その濃度差によってシリカ微粉末のアニオン源化合物吸着量を求めることができる。

20      本発明の表面改質シリカ微粉末は、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ のものである。この比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると表面処理の際に単位表面積当たりのアミノ基導入量が制限され、アニオン源化合物に対して高い吸着能を有することができない。なお、この比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る気相法シリカ微粉末は現状では商業生産されておらず、またこの比表面積があまり大きくても

アミノ基の導入量には自ずと限られるので、シリカの粒度はBET比表面積  
50～400m<sup>2</sup>/gのものが適当である。

また、本発明の表面改質シリカ微粉末は、好ましくは、気相法によって製  
造された微粉末（シリカフューム）である。湿式法で得たシリカは凝集粒子  
5 が大きく乾式下で粒子表面を均一にアミノシランで表面改質することが困難  
であり、この結果、アニオン源化合物に対する吸着量が低くなる。またイン  
ク受容層を形成したときに透明感が出ないので好ましくない。気相法の製造  
例としては、四塩化ケイ素を原料とした火炎加水分解法などが知られている。  
気相法によって製造されたシリカは、例えば、日本アエロジル社製品（商品  
10 名：Aerosil200、Aerosil200CF、Aerosil300、Aerosil300CF、Aerosil380、  
Aerosil380S）、キャボット社製品（商品名：キャボジル）、ワッカー社製品  
（商品名：HDK）、トクヤマ社製品（商品名：レオシル）などがある。

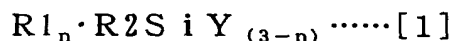
気相法によって製造されたシリカ微粉末はその表面に水酸基が存在してお  
り、アニオンに対する吸着性を有するもののその程度は低く、表面改質しな  
15 いシリカ微粉末のアニオン源化合物に対する吸着量は数%～数十%程度であ  
る。そこで、本発明のシリカ微粉末は、好ましくはアミノ基含有処理剤によ  
って表面処理し、表面処理しない原粉末の吸着量に対して150%以上の吸  
着量を示す水準まで表面改質したものである。

以上のように、本発明の表面改質シリカ微粉末は、好ましくはアミノ基含  
20 有処理剤によって表面処理したものであり、その窒素含有量が0.3%以上  
のものである。この窒素含有量が0.3%未満であると、ベンゼンスルホン  
酸ナトリウムに対する吸着能が低く、15%以上の吸着量を得られない。な  
お、表面改質処理によってシリカ表面に導入されるアミノ基の量は種々の条  
件から窒素含有量として概ね1%程度が限界であり、このときベンゼンスル  
25 ホン酸ナトリウムの吸着量は概ね60%程度である。

シリカ微粉末表面に導入されるアミノ基は1級アミン、2級アミン、3級

アミンまたは4級アンモニウム塩のいずれかを一つ以上持つものであれば良い。このようなアミノ基含有処理剤としては、1分子中にケイ素原子に直結した加水分解性基もしくはシラノール基を少なくとも1つと、炭素—ケイ素結合によりケイ素原子に結合したアミノ基を1個以上有する炭化水素基を少なくとも1つ有する有機ケイ素化合物が好ましい。このような有機ケイ素化合物を用いることにより、この加水分解性基やシラノール基が、その加水分解などによってシリカ微粉末表面のシラノール基と縮合反応を起こし、その生成化合物がシリカ微粉末表面に化学的に固定化される。つまり、アミノ基を有する有機ケイ素化合物がシリカ微粉末表面に固定化されることによって表面にアミノ基を有するシリカ微粉末が得られ、アミノ基のカチオン性によりアニオン性の化合物をシリカ表面に吸着させることができる。

このような有機ケイ素化合物として、例えば、以下の一般式[1]で示されるオルガノシランが好適である。



(式中、R1は一価炭化水素基、R2はアミノ基を1個以上有する炭化水素基、Yは加水分解性基もしくは水酸基、nは0、1または2)

この加水分解性基等(Y)はシリカ微粉末表面のシラノール基等と結合し、アミノ基(R2)がシリカの表面に導入される。また、炭化水素基(R1)等は他の加水分解性基等と結合してシリカ表面に対して高い付着強度を有するようになる。

この有機ケイ素化合物として、具体的には、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、オタクデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド



等を用いることができる。これらの処理剤は1種または2種以上を用いても良い。2種以上用いることにより、異なった反応性を有するアミノ基を表面に導入することができる。反応性の異なるアミノ基を導入することで、1種類のアミノ基含有表面処理剤で処理した場合よりも反応性に幅が広がり、より多くの種類のアニオン源化合物に対応することができる。

表面処理剤の使用量はシリカ微粉末100gに対して10mmol(10mmol/100g)以上、好ましくは30mmol(30mmol/100g)以上が適当である。処理剤の使用量がこれより少ないと十分な表面改質効果が得られない。なお、このアミノ基含有シラン化合物のアミノ基と反応するシラノールはシリカ表面の単位面積当たりの個数がほぼ一定であり、また被覆されるアルキル基の立体障害のために導入されるアミノ基量は限られる。因みに、表面改質後の窒素量はシリカの比表面積が大きくても概ね1%程度である。

表面処理は乾式で行うのが好ましい。従来、水中でシリカを分散させながらアミノシランを滴下して表面処理する湿式法が知られているが(色材協会誌55[9]630-636頁,1986年)、このような湿式処理では、気相法で製造したシリカを用いた場合、増粘性が極めて高いためにシリカを水中に高濃度で分散させることができず、均一に表面処理できない場合がある。また、湿式処理では表面処理後に乾燥する必要があるので処理工程が煩雑である。さらに、乾燥の際にシリカ粒子間で毛細管圧による凝集が起こり易く、解砕等が必要とする場合があり経済的ではない。なお、乾式処理でも疎水化剤を使用する処理方法では、表面処理されたシリカは疎水性を示すために水中に分散できず、水系材料からなるインク受容層には適さない。

本発明の表面改質シリカ微粉末は表面にアミノ基が結合しているので、BET比表面積が200~400m<sup>2</sup>/gのものには概ね0.3~1.0%の窒素を含有し、水性スラリーとしたときに低粘性スラリーとなる。例えば、pH3~6およびシリカ濃度15~30%において、粘度50mPa·s以下、好ま

しくは1～50 mPa・s の流動性の高いシリカスラリーとなる。なお、窒素量が0.3%未満であると基準範囲のシリカスラリーの粘度が50 mPa・s よりも高くなり、流動性が低下する。

5 本発明の親水性表面改質シリカ微粉末は、印刷用紙の表面に塗布されるインク受容層がアルコール溶液のスラリー等の水系材料によって形成される場合、この水系材料に均一に分散することができるので良好なインク受容層を形成することができる。シリカが疎水性であるとなこのような水系材料に対する分散性が悪く、好ましいインク受容層を形成することができない。

10 また、本発明の表面改質シリカ微粉体をアルコールなど混合してシリカスラリーとすることによりインク受容層形成液を得ることができる。この溶液のシリカ濃度は3～30%が適当である。表面改質シリカ微粉末が3%より少なくなると、これを添加した効果が乏しく、また30%を上回るとスラリーの粘性が高くなり、溶液を均一に塗布するのに適さない。このインク受容層を記録紙など印刷用紙等の表面に塗布することにより、インクジェット用として  
15 好適な印刷材料を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、これらの例において、アニオン源化合物の吸着量、親水性は次の方法によって測定した。これら実  
20 施例1～6、および比較例1～8の結果を表1に示した。

#### 吸着量の測定

ビーカーに p-トルエンスルホン酸ナトリウム水溶液(2.5mmol/L)を入れ、攪拌しながらシリカ微粉末2g を秤量してこの水溶液に分散させる。これを5分間攪拌した後にフィルター(孔径 0.45 μm)を装着したシリンジでこの液  
25 を濾過し、濾過液をガラス製サンプル瓶にとり、メスピペットでこの1ml を正確に採取し、メスフラスコに入れて純水で10.0ml に希釈する。次に、分

光光度計(日本分光社製品:V-570)を用い、純水で100%に調整した石英セル(10mm 容量)を使い、レファレンス側に純水、サンプル側に上記希釈液を入れて所定の波長(220.8nm)で透過率を測定し、以下の式(イ)によって吸着量を算出し、その百分率換算値をサンプルの吸着量とする。なお、ベンゼン  
5    スルホン酸ナトリウムについても以上と同様にしてその吸着量を求めることができる。p-トルエンスルホン酸ナトリウムに代えて、安息香酸ナトリウム、  
2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量を測定する場合には、安息香酸ナトリウムについては透過率の測定に224.0nmの波長を用い、次式  
10    (ロ)によって吸着量を求める。2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムについては透過率の測定に274.8nmの波長を用い、次式(ハ)によって吸着量を  
求める。なお、次式においてYは採取サンプル液中のp-トルエンスルホン酸ナトリウムなどの濃度(mmol/L)、Xは透過率(%)、Zはシリカへの吸着量  
(mmol/L)である。

$$(イ) \quad Y = -4.32 \ln(X) + 19.76, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$15 \quad (ロ) \quad Y = -5.42 \ln(X) + 24.86, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$(ハ) \quad Y = -9.06 \ln(X) + 41.76, \quad Z = 10 - Y$$

#### 親水性の評価

水に表面改質シリカが分散する状態によって評価する。具体的には、約2gの表面改質シリカをビーカー(300ml 容量)に入れ、純水約100mlを添加  
20    し、マグネチックスターラーで1分間攪拌してシリカ粉体が水中に浮遊するものを親水性粉末とする。

#### 窒素量の測定

試料を高温酸化し、生成したNO<sub>x</sub>をオゾンと反応させて励起状態とし、この励起状態から基底状態になるときに発生した光を全窒素分析装置(三菱  
25    化学社製品:TN-10)によって測定することにより窒素量を求めた。

#### 実施例 1

気相法により製造した B E T 比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉末 (Aerosil200)  $100 \text{ g}$  をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品:KBM603)  $20 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  を滴下し、 $200^\circ\text{C}$  で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末の p-トルエンスルホン酸ナトリウムの吸着量は  $22\%$  であった。なお、表面処理前の吸着量は  $12\%$  であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は  $183\%$  であった。また、この表面改質シリカ粉末は親水性を示し、窒素量は  $0.50\%$  であった。

#### 10      実施例 2

気相法により製造した B E T 比表面積  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉末 (Aerosil380S)  $100 \text{ g}$  をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)  $53 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  を滴下し、 $200^\circ\text{C}$  で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末の安息香酸ナトリウムの吸着量は  $29\%$  であった。なお、表面処理前の吸着量は  $15\%$  であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は  $193\%$  であった。また、この表面改質シリカ粉末は親水性を示し、窒素量は  $0.56\%$  であった。

#### 20      実施例 3

気相法により製造した B E T 比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉末 (Aerosil300)  $100 \text{ g}$  をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品:KBM903)  $30 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 、および  $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製品:SH6020)  $30 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  を同時に滴下し、 $200^\circ\text{C}$  で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を

除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量は14%であった。なお、表面処理前の吸着量は8%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は175%であった。このシリカ粉末は親水性を示した。

5     比較例 1

気相法により製造したBET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末(Aerosil200)100gをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製品:KBM903)8mmol/100gを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、p-トルエンスルホン酸ナトリウムの吸着量は15%であり、表面処理しない原粉末の吸着量8%に対して125%の吸着量であった。また窒素量は0.10%であった。

比較例 2

15     気相法により製造したBET比表面積 $380\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末(Aerosil380S)100gをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)8mmol/100gを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、安息香酸ナトリウムの吸着量は19%であり、表面処理しない原粉末の吸着量15%に対して127%であった。また、窒素量は0.09%であった。

比較例 3

25     気相法により製造したBET比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粉末(Aerosil300)100gをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら等重量のメタノールに溶解させた $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化

学社製品:KBM903) 4 mmol/100g、および $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コング・シリコン社製品:SH6020) 4 mmol/100g を同時に滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ粉末は親水性を示したが、

5 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムの吸着量は10%であり、表面処理しない原粉末の吸着量8%に対して125%であった。また窒素量は0.08%であった。

#### 実施例 4

気相法により製造した比表面積(BET) 380 m<sup>2</sup>/g のシリカ粉末

10 (Aerosil380S) 100g をミキサーに入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら、このシリカ微粉末に $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コング・シリコン社製品:SH6020)を70 mmol/100g 滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、さらに揮発分を除去した後に冷却して表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は5

15 8%であった。なお、表面処理前の吸着量は19%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は305%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.95%であった。

#### 実施例 5

気相法により製造した比表面積(BET) 200 m<sup>2</sup>/g のシリカ粉末

20 (Aerosil200CF) 100g を用い、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)を32 mmol/100g 用いたほかは実施例4と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は17%であった。なお、表面処理前の吸着量は10%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は170%であった。また、

25 この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.32%であった。

#### 実施例 6

気相法により製造した比表面積(BET)  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ粉末(Aerosil300)  $100 \text{ g}$  を用い、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)  $20 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 、および $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製品:SH6020)  $20$   
5  $\text{mmol}/100 \text{ g}$  を同時に滴下したほかは実施例4と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は38%であった。なお、表面処理前の吸着量は15%であり、従って、表面処理前に対して表面処理後の吸着量は253%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.68%であった。

#### 10 比較例4

比表面積(BET)  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  の気相法シリカ粉末(Aerosil 380S)  $100 \text{ g}$  に対する $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製品:SH6020)の滴下量を  $28 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  としたほかは実施例4と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンス  
15 ルホン酸ナトリウム吸着量は13%であり、表面処理しない原粉末の吸着量19%に対して68%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.28%であった。

#### 比較例5

比表面積(BET)  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の気相法シリカ粉末(Aerosil 200CF)  $100 \text{ g}$  に対する $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903)の滴  
20 下量を  $28 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  としたほかは実施例5と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は11%であり、表面処理しない原粉末の吸着量10%に対して110%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.18%で  
25 あった。

#### 比較例6

比表面積(BET) 300 m<sup>2</sup>/g の気相法シリカ粉末(Aerosil 300) 100g に対するアミノシランの滴下量を、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903) 12 mmol/100g、および $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製品:SH6020) 12 mmol/100g としたほかは実施例6と同様にして表面改質シリカ微粉体を得た。このシリカ微粉末のベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は12%であり、表面処理しない原粉末の吸着量15%に対して80%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.23%であった。

#### 比較例 7

10 比表面積(BET) 200 m<sup>2</sup>/g の気相法シリカ粉末(Aerosil200CF)を100g 用い、これに滴下するアミノシランを、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学社製品:KBE903) 30 mmol/100g およびヘキサメチルジシラザン 5 mmol/100g としたほかは実施例5と同様にして表面改質シリカ微粉体を調製した。この表面改質シリカは疎水性を示し、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量は測定できなかった。このシリカ微粉末の窒素量は0.22%であった。

#### 比較例 8

20 比表面積(BET) 150 m<sup>2</sup>/g の気相法シリカ粉末(Aerosil 150)を100g 用い、これに滴下するアミノシランの量を、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウ・コーニング・シリコン社製品:SH6020) 40 mmol/100g としたほかは実施例4と同様にして表面改質シリカ微粉末を得た。このシリカ微粉末ベンゼンスルホン酸ナトリウム吸着量は10%であり、表面処理しない原粉末の吸着量8%に対して125%であった。また、この表面改質シリカは親水性を示し、その窒素量は0.12%であった。

#### 25 実施例 7

実施例4で調製した表面改質シリカ微粉末25部を用い、これをポリビニ



ルアルコール(ケル社製品:PVA220) 10部、水70部、酢酸5部の溶液中に湿式ジェットミルで分散してシリカスラリー溶液を調製した。この溶液のpHは4.5を示した。また粘度は、湿度22℃および剪断速度0.15~100/secで、1~15mPa·sであった。このシリカスラリー溶液について、シリカ濃度13%、ポリビニルアルコール濃度10%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液をバーコーター法によりインクジェット用ノンコート紙(三菱製紙社製品:IJ-L)に乾燥後の膜厚が8 $\mu$ mになるように塗布した。この用紙にカラーインクジェットプリンター(キヤノン社製品:BJF-600)を使って印字を行ったところ、塗膜の割れもなく、またインクの滲みも無かった。

#### 比較例 9

比較例4で調製した表面改質シリカ部粉末25部を用いた他は実施例7と同様にしてシリカスラリー溶液を調製した。この溶液のpHは3.9を示し、また粘度は、実施例7と同様の方法で測定したところ40~160mPa·sであった。更に、このスラリーに、シリカ濃度13%、ポリビニルアルコール濃度10%になるように水とポリビニルアルコールを加え、ホモジナイザーで分散してインク受容層形成液を製造した。この形成液を実施例4と同様に塗布した用紙について実施例7と同様の印字試験を行ったところ、塗膜の割れはなかったが、インキの滲みが観察された。

表 1

No.	シリカ 比表面積	表面処理剤		アニオン源化合物	処理粉末 の吸着量	未処理原粉 の吸着量	吸着量 の比	窒素量 %
		種類	量					
実施例 1	200	N-β (アミ/エチル) γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	20	p-トルエンスルホン酸 Na	22	12	183	0.50
実施例 2	380	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	53	安息香酸 Na	29	15	193	0.56
実施例 3	300	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	30 30	2-ナフタレンスルホン酸 Na	14	8	175	0.92
比較例 1	200	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	8	p-トルエンスルホン酸 Na	15	12	125	0.10
比較例 2	380	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン	8	安息香酸 Na	19	15	127	0.09
比較例 3	300	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	4 4	2-ナフタレンスルホン酸 Na	10	8	125	0.08
実施例 4	380	γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	70	ベンゼンスルホン酸 Na	58	19	305	0.95
実施例 5	200	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン	32	ベンゼンスルホン酸 Na	17	10	170	0.32
実施例 6	300	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	20 20	ベンゼンスルホン酸 Na	38	15	253	0.68
比較例 4	380	γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	28	ベンゼンスルホン酸 Na	13	19	68	0.28
比較例 5	200	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン	28	ベンゼンスルホン酸 Na	11	10	110	0.18
比較例 6	300	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	12 12	ベンゼンスルホン酸 Na	12	15	80	0.23
比較例 7	200	γ-アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリエトキシゲン ヘキサメチルジシラザン	30 5	ベンゼンスルホン酸 Na	—	10	—	0.22
比較例 8	150	γ-(2-アミ/エチル) アミ/ブ 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> 0 <sup>0</sup> トリメトキシゲン	40	ベンゼンスルホン酸 Na	10	8	125	0.12

(注) 比表面積はBET(m<sup>2</sup>/g)値、表面処理剤の量は(mmol/100g)、処理粉末および未処理原粉の吸着量は%  
吸着量の比は表面処理前の原粉吸着量に対する表面処理後の吸着量の比(%)

## 〔産業上の利用可能性〕

本発明の表面改質シリカ微粉末は印刷材の配合材料として優れた効果を有し、インク受容層に配合して使用した場合にインクの滲みや塗膜の割れ等を生じることがなく、優れた印刷効果を得ることができる。特にインクジェットによる印刷においてインクの滲みがなく、印刷の明瞭性およびインクの定着性が良い。

## 請求の範囲

(1) 表面処理したシリカ微粉末のアニオン源化合物の吸着量が、表面処理前の吸着量の150%以上であることを特徴とする表面改質シリカ微粉末。

5 (2) アニオン源化合物であるスルホン酸塩、またはカルボン酸塩の吸着量が表面処理前の吸着量の150%以上である請求項1の表面改質シリカ微粉末。

(3) アニオン源化合物であるベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量がシリカ微粉末に対する添加量の15%以上である請求項1の表面改質シリカ  
10 微粉体。

(4) アミノ基含有処理剤によって表面処理されたシリカ微粉末であって、表面処理後の窒素量が0.3~1.0%、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの吸着量が15~60%である請求項1の表面改質シリカ微粉体。

(5) ケイ素原子に結合した加水分解性基ないしシラノール基と、1個以上のアミノ基とを有する有機ケイ素化合物からなるアミノ基含有処理剤によって表面処理することにより、アニオン源化合物の吸着量を表面処理前の150%以上に高めた請求項1~4の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。  
15

(6) アミノ基含有処理剤が、 $(R1)_n \cdot (R2)SiY_{(3-n)}$  (式中、R1は一価炭化水素基、R2はアミノ基を1個以上有する炭化水素基、Yは加水分解性基もしくは水酸基、nは0, 1または2) の一般式[1]で示されるオルガノシランによって表面処理された請求項5の表面改質シリカ微粉末。  
20

(7) シリカ微粉末100gに対し、式[1]で示される1種または2種以上のオルガノシランを10mmol以上用い、乾式下で表面改質した請求項6の表面改質シリカ微粉末。

25 (8) シリカ微粉末がBET法による比表面積50~400m<sup>2</sup>/gのフェームドシリカである請求項1~7の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。

(9) 親水性であって印刷材のインク受容層材料として用いられる請求項 1～8 の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末。

(10) アニオン源化合物の吸着量が表面処理前の吸着量の 150%以上、BET比表面積  $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、窒素含有量 0.3～1.0%の請求項 1  
5 のシリカ微粉末からなるシリカスラリーであって、pH 3～6 および 15～30%のシリカ濃度下で、 $1 \sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  の粘性を有する低粘性シリカスラリー。

(11) 請求項 1～10 の何れかに記載する表面改質シリカ微粉末 5～30%を含有したことを特徴とするインク受容層形成材料。

10 (12) 請求項 11 のインク受容層形成材料からなる液を塗布したことを特徴とするインクジェット用印刷材。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/06507

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/18 D21H19/40 B01J20/10 B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/12-33/193 B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-178384, A (Canon Inc.), 05 August, 1987 (05.08.87), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 60-224580, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 58-185405, A (Nippon Aerojiru K.K.), 29 October, 1983 (29.10.83), Full text (Family: none)	1-12

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 December, 2000 (15.12.00)

Date of mailing of the international search report  
16 January, 2001 (16.01.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B33/18 D21H19/40 B01J20/10 B41M5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B33/12-33/193 B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-178384, A (キャノン株式会社), 5.8月.1987, (05.08.87), 全文参照, (ファミリーなし)	1-12
Y	JP, 60-224580, A (三菱製紙株式会社), 8.11月.1985, (08.11.85), 全文参照, (ファミリーなし)	1-12
Y	JP, 58-185405, A (日本アエロジル株式会社), 29.10月.1983, (29.10.83), 全文参照, (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.12.00

国際調査報告の発送日

16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



1  
2  
3

4  
5  
6